

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-190136
(P2002-190136A)

(43) 公開日 平成14年7月5日 (2002.7.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 1 1 B 7/24	5 3 4	C 1 1 B 7/24	5 3 4 E 5 D 0 2 9
	5 3 5		5 3 4 H 5 D 0 7 5
	5 3 1		5 3 5 H
11/105		11/105	5 3 5 J
			5 3 1 B
審査請求 未請求 請求項の数18 OL (全 16 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-68761(P2001-68761)
 (22) 出願日 平成13年3月12日 (2001.3.12)
 (31) 優先権主張番号 特願2000-107681(P2000-107681)
 (32) 優先日 平成12年4月10日 (2000.4.10)
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)
 (31) 優先権主張番号 特願2000-309218(P2000-309218)
 (32) 優先日 平成12年10月10日 (2000.10.10)
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003067
 ティーディーケー株式会社
 東京都中央区日本橋一丁目13番1号
 (72) 発明者 林田 直樹
 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内
 (72) 発明者 平田 秀樹
 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内
 (74) 代理人 100082865
 弁理士 石井 陽一
 Fターム(参考) 5D029 LA05 LA12 LA14 LA15
 5D075 FC04

(54) 【発明の名称】 光情報媒体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 耐擦傷性に優れ、十分な防汚性をもつ光情報媒体を提供する。

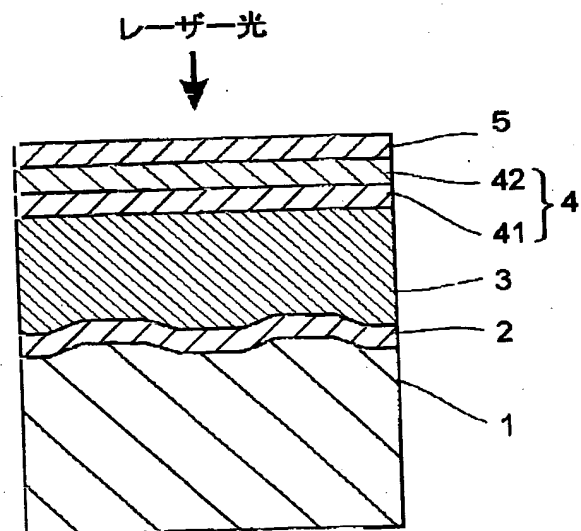
【解決手段】 光学的に記録および/または再生を行う光情報媒体であって、少なくとも一方の表面に式(1)で表される撥水性または撥油性基を含むシランカップリング剤の膜5が被覆され、シランカップリング剤の膜5の接して設けられる下地4の少なくとも表面42が、式(2)で表される化学結合をもつ化合物を含有する光情報媒体である。

$$R_1-Si(X)(Y)(Z) \quad \text{式(1)}$$

R_1 は撥水性または撥油性を有する置換基である。

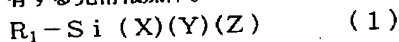
$$M-A \quad \text{式(2)}$$

Mは金属原子(半金属原子を含む。)であり、AはO、S、Se、およびTeから選択されるカルコゲン原子、窒素原子または炭素原子である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 光学的に記録および/または再生を行う光情報媒体であって、その少なくとも一方の表面に、下記式(1)で表される、親水性または親油性基を含むシランカップリング剤の膜が被覆され、前記シランカップリング剤の膜の接して設けられる下地の少なくとも表面が、下記式(2)で表される化学結合をもつ化合物を含有する光情報媒体。



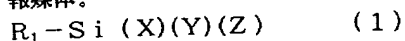
〔式(1)において、 R_1 は親水性または親油性を有する置換基であり、X、YおよびZはそれぞれ一価の基であり、X、YおよびZの少なくとも1つは、シラノール基との重縮合によって $Si-O-Si$ 結合を形成しうる置換基である。〕



〔式(2)において、Mは金属原子(半金属原子を含む。)であり、AはO、S、Se、およびTeから選択されるカルコゲン原子、窒素原子または炭素原子である。〕

【請求項2】 前記シランカップリング剤の被覆される下地表面が、金属(半金属を含む。)カルコゲナイドの粒子を含む活性エネルギー線硬化型樹脂を含有し、前記金属カルコゲナイドの粒子の平均粒子径が500nm以下である請求項1の光情報媒体。

【請求項3】 光学的に記録および/または再生を行う光情報媒体であって、その少なくとも一方の表面に、下記式(1)で表される、親水性または親油性基を含むシランカップリング剤の膜が被覆され、前記シランカップリング剤の膜の接して設けられる下地表面が、厚さ1 μm 以下の金属(半金属を含む。)化合物の薄膜で形成され、前記薄膜が、前記シランカップリング剤の膜と反対側に設けられた、前記薄膜より厚い金属(半金属を含む。)化合物を含有する層に接して設けられている光情報媒体。



〔式(1)において、 R_1 は親水性または親油性を有する置換基であり、X、YおよびZはそれぞれ一価の基であり、X、YおよびZの少なくとも1つは、シラノール基との重縮合によって $Si-O-Si$ 結合を形成しうる基である。〕

【請求項4】 前記薄膜に接して設けられている金属(半金属を含む。)化合物を含有する層が、金属(半金属を含む。)カルコゲナイド、金属(半金属を含む。)窒化物および金属(半金属を含む。)炭化物から選択される金属化合物の粒子を含む活性エネルギー線硬化型樹脂で形成され、前記金属化合物の粒子の平均粒子径が500nm以下である請求項3の光情報媒体。

【請求項5】 前記薄膜に接して設けられている金属(半金属を含む。)化合物を含有する層が、加水分解性の金属(半金属を含む。)化合物を含む組成物から形成

されたものである請求項3の光情報媒体。

【請求項6】 前記薄膜に接して設けられている金属(半金属を含む。)化合物を含有する層が、ポリシラザンを含む組成物から形成されたものである請求項3の光情報媒体。

【請求項7】 式(1)中の置換基 R_1 が、フッ素化炭化水素系の親水性または親油性基である請求項1~6のいずれかの光情報媒体。

【請求項8】 式(1)中のX、YおよびZの少なくとも1つが、ハロゲン、 $-OH$ 、 $-OR_2$ (ここに R_2 はアルキル基である。)、 $-OC(O)CH_3$ 、 $-NH_2$ および $-N=C=O$ から選択される請求項1~7のいずれかの光情報媒体。

【請求項9】 支持基体側から光を入射させて記録および/または再生を行う光情報媒体であって、光入射側に、前記シランカップリング剤の膜が被覆される請求項1~8のいずれかの光情報媒体。

【請求項10】 支持基体上に記録膜を有し、前記支持基体側から光を入射させて記録および再生を行い、前記記録膜側に磁気ヘッドを走行させる磁界変調型の光磁気ディスクであって、光入射側と磁気ヘッド側とに、前記シランカップリング剤の膜が被覆される請求項9の光情報媒体。

【請求項11】 支持基体上に膜体を有し、前記支持基体側または前記膜体側から光を入射させて、光学的に記録および/または再生を行う光情報媒体であって、光入射側表面が、厚さ1 μm 以下の金属(半金属を含む。)カルコゲナイド、金属(半金属を含む。)窒化物および金属(半金属を含む。)炭化物から選択される金属化合物の薄膜で形成され、前記薄膜が、前記光入射側と反対側に設けられた、前記薄膜より厚い金属(半金属を含む。)化合物を含有する層に接して設けられている光情報媒体。

【請求項12】 支持基体上に膜体を有し、前記支持基体側または前記膜体側から光を入射させて、光学的に記録および/または再生を行う光情報媒体であって、光入射側表面が、厚さ1 μm 以下の硬質カーボン(Diamond Like Carbon)の薄膜で形成され、前記薄膜が、前記光入射側と反対側に設けられた、前記薄膜より厚い金属(半金属を含む。)化合物を含有する層に接して設けられている光情報媒体。

【請求項13】 前記薄膜に接して設けられている金属(半金属を含む。)化合物を含有する層が、金属(半金属を含む。)カルコゲナイド、金属(半金属を含む。)窒化物および金属(半金属を含む。)炭化物から選択される金属化合物の粒子を含む活性エネルギー線硬化型樹脂で形成され、前記金属化合物の粒子の平均粒子径が500nm以下である請求項11または12の光情報媒体。

【請求項14】 前記薄膜に接して設けられている金属(半金属を含む。)化合物を含有する層が、加水分解性

の金属(半金属を含む。)化合物を含む組成物から形成されたものである請求項11または12の光情報媒体。

【請求項15】 前記薄膜に接して設けられている金属(半金属を含む。)化合物を含有する層が、ポリシラザンを含む組成物から形成されたものである請求項11または12の光情報媒体。

【請求項16】 支持基体上に膜体を有し、前記支持基体側または前記膜体側から光を入射させて、光学的に記録および/または再生を行う光情報媒体であって、光入射側に、金属(半金属を含む。)カルコゲナイド、金属(半金属を含む。)窒化物および金属(半金属を含む。)炭化物から選択される金属化合物の粒子を含む活性エネルギー線硬化型樹脂を少なくとも一部に含有する光透過層を有し、前記金属化合物の粒子の平均粒子径が500nm以下である光情報媒体。

【請求項17】 前記金属化合物の粒子が前記金属カルコゲナイドの粒子である請求項4、13または16の光情報媒体。

【請求項18】 前記金属カルコゲナイドの粒子がシリカ粒子である請求項2、4、13または17の光情報媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、再生専用光ディスク、光記録ディスク等の光情報媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】現在光情報媒体の光透過層等の光学材料には成形性、透明性以及び価格等の点からポリカーボネートやポリメチルメタクリレート系の材料が多く用いられている。しかし、このような材料は耐擦傷性が十分でなく、また高い絶縁性を示すため帯電し易く、保存あるいは使用中に表面に大量の塵埃を付着し、光学情報の記録・再生においてエラーを発生するといった問題点を有している。

【0003】このような問題への対策として、透明で且つ耐擦傷性を有するハードコート媒体の光透過層表面に塗布することが一般的に行われている。このような方法として、最も一般的には、分子中にアクリロイル基等の重合性官能基を2個以上有する重合硬化性化合物を光透過層表面に塗布し、紫外線等の活性エネルギー線により硬化させて保護膜を形成する手法が採られている。しかしながら、これらの紫外線硬化型樹脂を用いた保護膜は、ポリカーボネートやポリメチルメタクリレート等の樹脂表面と比較すれば耐摩耗性に優れるものの、達成しうる耐摩耗性の水準には限界があり、必ずしも使用に際して十分な耐擦傷性を得ることができない。また、これらのハードコートは表面の耐擦傷性の確保のみを目的としているため、塵埃や大気中のオイルミスト、または指紋汚れ等の汚染物質に対する防汚効果を期待することは

できない。

【0004】一方、塵埃等の付着を防ぐために帯電防止特性が付与され、かつ耐擦傷性を兼ね備えたハードコートを基材の記録・再生光入射側に塗布することが提案されている。例えば特開昭60-239946号公報および特開昭61-276145号公報では帯電防止剤としてカチオン系のアミンを添加したり、アニオン系のアルキルベンゼンスルホン酸塩、非イオン性のポリオール、アルキルフェノールのエチレンオキサイド、両性系のイミダゾリン型やアラニン型金属塩を添加、特開平3-173949号公報ではラウリル化合物等を添加、特開平4-80267号公報ではチオシアン酸およびアルキレングリコール鎖を有するアニオン性界面活性剤を添加する方法がある。これら界面活性剤はいずれも塵埃等の無機物の汚れを付着させにくくする効果を有する。しかしながら、これらの手法は指紋痕や大気中のオイルミスト等の有機物による汚れに対する防汚性についてはほとんど効果がない。さらに、光透過層表面の耐摩耗性という点においては従来の紫外線硬化型樹脂を用いたハードコートと同水準かそれ以下であり、使用上十分な耐擦傷性の実現されているものではない。

【0005】ところで、有機汚れに対する防汚性を有するハードコートとしては、例えば特開平10-110118号公報でハードコート剤中に非架橋型のフッ素系界面活性剤を練り込むことが提案されている。しかしながら、この手法ではフッ素化合物がハードコート表面のごく一部にしか露出せず、十分な撥水・撥油性を得ることができない。また、撥水・撥油性能を高めるため、多量のフッ素系界面活性剤をハードコート剤に添加した場合、ハードコートの硬度の低下、および過剰の界面活性剤の染み出しによる光学特性の劣化、取り扱い性の低下をもたらす。

【0006】このような問題への対策として、特開平11-213444号公報では、従来のポリカーボネート等の光ディスク基板表面にフッ素系ポリマーを塗布する手法が挙げられている。この公報では、樹脂製の光ディスク基板表面にフッ素系ポリマーを塗布することによって撥水・撥油性を付与している。この方法の場合、ハードコート剤中に潤滑剤等を練り込む方法と異なり、ハードコート膜のほぼ全面にわたり撥水・撥油性化合物が露出しているため、十分な防汚効果を得ることができる。しかしながら、この方法ではフッ素系ポリマーは基板表面に対してファンデルワールス(van der Waals)力によって物理吸着しているのみで、極めて密着性が悪い。従って、フッ素系ポリマーによる処理表面の耐久性に大きな問題がある。また、特開平6-187663号公報ではアクリル系の樹脂表面に撥水・撥油性化合物をカップリング反応処理により被覆することが提案されている。この方法の場合、親水基を含むアクリル系樹脂表面に、シリル基を有する撥水・撥油性化合物を塗布するこ

とによって、特開平11-213444号公報と比較して高い密着性を有する防汚性膜を提供することが可能である。

【0007】しかし、上記特開平6-187663号公報で例示されているアクリル系樹脂はいずれも、撥水・撥油性化合物をカップリング反応によって吸着させるために、高分子鎖中に適宜水酸基を有している必要がある。このため、アクリル系樹脂の選択の幅が狭くならざるを得ない。且つ、ハードコート表面と撥水・撥油性化合物との十分な密着性を得るためには水酸基の密度を増やさなければならず、ハードコートの硬度を低下させる要因となる。また、ハードコート表面をプラズマやコロナ放電処理等の高エネルギー線処理によって高親水化する手法もあるが、前記撥水・撥油性剤とのカップリング反応を行うという点では効果が低く、この方法のみによって十分な密着性を得ることは困難である。

【0008】他方、樹脂製の光透過層表面の耐擦傷性を高める方法として、特開平11-203726号公報には、紫外線硬化型樹脂からなる光透過層表面に、スパッタリング法等の真空成膜法によって、SiNやSiOからなる厚さ数100nm程度（合計厚）の無機材料の層を2層以上設ける旨が記載されている。しかしながら、この程度の厚さの無機膜で、実用上十分な耐擦傷性を得ることは極めて困難である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、実用に耐えうる高い耐擦傷性を有する光透過層を具備した光情報媒体を提供することである。また、前記光透過層または支持基体に対して、その光透過層表面の耐擦傷性を損なわずに、オイルミストや指紋等の有機汚れに対する防汚性（特に、付着した汚れがとれやすいという防汚性）を付与し、カートリッジ、シェルおよびキャディ等に収納されずに使用される媒体、すなわち手指が媒体表面に接触しやすい状態で使用される媒体とした場合でも、長期に亘って問題なく記録／再生が可能な光情報媒体を提供することである。さらに、磁界変調型の光磁気ディスクにおいて、磁気ヘッド側表面の潤滑性および耐久性を向上させることである。

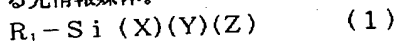
【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、光情報媒体の表面保護層について種々の検討を行ったところ、光情報媒体の表面に耐擦傷性に優れた光透過性の樹脂および／または金属（半金属を含む。）化合物、あるいは硬質カーボン（DLC）の層（好ましくは、支持基体とは異なる。）を設けること、さらには、光情報媒体の表面に耐擦傷性に優れた下地層（媒体の構成部材を兼ねるものであってもよい。）を設け、この下地層表面に、密着性に優れた撥水・撥油性膜を塗布することが有効であることが判明した。

【0011】すなわち、本発明は以下のとおりである。

(1) 光学的に記録および／または再生を行う光情報媒体であって、その少なくとも一方の表面に、下記式

(1) で表される、撥水性または撥油性基を含むシランカップリング剤の膜が被覆され、前記シランカップリング剤の膜の接して設けられる下地の少なくとも表面が、下記式(2)で表される化学結合をもつ化合物を含有する光情報媒体。



〔式(1)において、 R_1 は撥水性または撥油性を有する置換基であり、X、YおよびZはそれぞれ一価の基であり、X、YおよびZの少なくとも1つは、シラノール基との重縮合によってSi-O-Si結合を形成しうる置換基である。〕

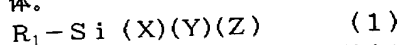


〔式(2)において、Mは金属原子（半金属原子を含む。）であり、AはO、S、Se、およびTeから選択されるカルコゲン原子、窒素原子または炭素原子である。〕

(2) 前記シランカップリング剤の被覆される下地表面が、金属（半金属を含む。）カルコゲナイドの粒子を含む活性エネルギー線硬化型樹脂を含有し、前記金属カルコゲナイドの粒子の平均粒子径が500nm以下である上記(1)の光情報媒体。

(3) 光学的に記録および／または再生を行う光情報媒体であって、その少なくとも一方の表面に、下記式

(1) で表される、撥水性または撥油性基を含むシランカップリング剤の膜が被覆され、前記シランカップリング剤の膜の接して設けられる下地表面が、厚さ1μm以下の金属（半金属を含む。）化合物の薄膜で形成され、前記薄膜が、前記シランカップリング剤の膜と反対側に設けられた、前記薄膜より厚い金属（半金属を含む。）化合物を含有する層に接して設けられている光情報媒体。



〔式(1)において、 R_1 は撥水性または撥油性を有する置換基であり、X、YおよびZはそれぞれ一価の基であり、X、YおよびZの少なくとも1つは、シラノール基との重縮合によってSi-O-Si結合を形成しうる基である。〕

(4) 前記薄膜に接して設けられている金属（半金属を含む。）化合物を含有する層が、金属（半金属を含む。）カルコゲナイド、金属（半金属を含む。）窒化物および金属（半金属を含む。）炭化物から選択される金属化合物の粒子を含む活性エネルギー線硬化型樹脂で形成され、前記金属化合物の粒子の平均粒子径が500nm以下である上記(3)の光情報媒体。

(5) 前記薄膜に接して設けられている金属（半金属を含む。）化合物を含有する層が、加水分解性の金属（半金属を含む。）化合物を含む組成物から形成されたものである上記(3)の光情報媒体。

(6) 前記薄膜に接して設けられている金属(半金属を含む。)化合物を含有する層が、ポリシラザンを含む組成物から形成されたものである上記(3)の光情報媒体。

(7) 式(1)中の置換基 R_1 が、フッ素化炭化水素系の親水性または親油性基である上記(1)~(6)のいずれかの光情報媒体。

(8) 式(1)中のX、YおよびZの少なくとも1つが、ハロゲン、 $-OH$ 、 $-OR_2$ (ここに R_2 はアルキル基である。)、 $-OC(O)CH_3$ 、 $-NH_2$ および $-N=C=O$ から選択される上記(1)~(7)のいずれかの光情報媒体。

(9) 支持基体側から光を入射させて記録および/または再生を行う光情報媒体であって、光入射側に、前記シランカップリング剤の膜が被覆される上記(1)~

(8)のいずれかの光情報媒体。

(10) 支持基体上に記録膜を有し、前記支持基体側から光を入射させて記録および再生を行い、前記記録膜側に磁気ヘッドを走行させる磁界変調型の光磁気ディスクであって、光入射側と磁気ヘッド側とに、前記シランカップリング剤の膜が被覆される上記(9)の光情報媒体。

【0012】(11) 支持基体上に膜体を有し、前記支持基体側または前記膜体側から光を入射させて、光学的に記録および/または再生を行う光情報媒体であって、光入射側表面が、厚さ $1\mu m$ 以下の金属(半金属を含む。)カルコゲナイド、金属(半金属を含む。)窒化物および金属(半金属を含む。)炭化物から選択される金属化合物の薄膜で形成され、前記薄膜が、前記光入射側と反対側に設けられた、前記薄膜より厚い金属(半金属を含む。)化合物を含有する層に接して設けられている光情報媒体。

(12) 支持基体上に膜体を有し、前記支持基体側または前記膜体側から光を入射させて、光学的に記録および/または再生を行う光情報媒体であって、光入射表面が、厚さ $1\mu m$ 以下の硬質カーボン(Diamond Like Carbon)の薄膜で形成され、前記薄膜が、前記光入射側と反対側に設けられた、前記薄膜より厚い金属(半金属を含む。)化合物を含有する層に接して設けられている光情報媒体。

(13) 前記薄膜に接して設けられている金属(半金属を含む。)化合物を含有する層が、金属(半金属を含む。)カルコゲナイド、金属(半金属を含む。)窒化物および金属(半金属を含む。)炭化物から選択される金属化合物の粒子を含む活性エネルギー線硬化型樹脂で形成され、前記金属化合物の粒子の平均粒子径が $500nm$ 以下である上記(11)または(12)の光情報媒体。

(14) 前記薄膜に接して設けられている金属(半金属を含む。)化合物を含有する層が、加水分解性の金属(半金属を含む。)化合物を含む組成物から形成された

ものである上記(11)または(12)の光情報媒体。

(15) 前記薄膜に接して設けられている金属(半金属を含む。)化合物を含有する層が、ポリシラザンを含む組成物から形成されたものである上記(11)または(12)の光情報媒体。

(16) 支持基体上に膜体を有し、前記支持基体側または前記膜体側から光を入射させて、光学的に記録および/または再生を行う光情報媒体であって、光入射側に、金属(半金属を含む。)カルコゲナイド、金属(半金属を含む。)窒化物および金属(半金属を含む。)炭化物から選択される金属化合物の粒子を含む活性エネルギー線硬化型樹脂を少なくとも一部に含有する光透過層を有し、前記金属化合物の粒子の平均粒子径が $500nm$ 以下である光情報媒体。

(17) 前記金属化合物の粒子が前記金属カルコゲナイドの粒子である上記(4)、(13)または(16)の光情報媒体。

(18) 前記金属カルコゲナイドの粒子がシリカ粒子である上記(2)、(4)、(13)または(17)の光情報媒体。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の光情報媒体は、その少なくとも一方の表面に、式(1)で表される、親水性または親油性基を含むシランカップリング剤の膜が被覆されているものであり、この膜が被覆され、この膜が接している下地の少なくとも表面は、 $Si-O$ 結合等の式(2)で表される化学結合をもつ化合物を含有するものである。この場合、上記シランカップリング剤の膜は、その化学吸着反応の機構から、単分子膜または単分子膜に近い薄膜を形成するため、硬度や耐擦傷性といった、力学的な特性に関しては、下地層である、式(2)の化学結合部位を含む表面の性能がそのまま媒体表面に反映されることになる。従って、このように媒体表面を構成することによって、光情報媒体表面の耐擦傷性を著しく向上させ、且つこの耐擦傷性を損なうことなく防汚性の機能を付与することができる。また、同時に防汚性表面に対して高い耐久性をもたせることが可能になる。すなわち、上記シランカップリング剤は、このカップリング剤が接触する媒体表面に含まれる化合物中の $Si-O$ 結合等の式(2)で表される結合部位と化学吸着反応するため、上記シランカップリング剤の膜は下地表面との密着性が強固になるとともに、上記シランカップリング剤の膜のもつ親水・親油性の機能が発揮され、特に、付着した汚れがとれやすいという防汚性が得られる。このため、カートリッジやシェル、あるいはキャディ等に収納されない状態で光情報媒体を使用する場合においても汚れに対する問題が少ない。また、 $Si-O$ 結合等の式(2)の結合部位を含む下地表面は耐久性が良好で、耐擦傷性に優れたものであるため、それとの相乗効果が得られる。また、媒体と

しての性能劣化もない。

【0014】また、シランカップリング剤の膜との密着性の良化や耐擦傷性の向上を目的として、上述のような下地表面のかわりに、2層以上の層で構成された下地層を設けてもよい。下地層は、シランカップリング剤の膜に接する側に、金属（半金属を含む。）化合物の薄膜（膜厚1 μm 以下）を表面層として設け、この薄膜に接して、シランカップリング剤の膜と反対側に、金属（半金属を含む。）化合物を含有する層を内部層として設ける。この場合の内部層は、前記薄膜より厚いものとする。また、金属化合物の薄膜である表面層は、金属化合物を主体とするものであり、好ましくは金属化合物を90%（質量百分率）以上含有する。

【0015】本発明の光情報媒体は、樹脂、ガラス等の支持基体上に少なくとも記録膜または反射膜を含む1層ないし複数層の膜体を担持し、この膜体にレーザー等の光を照射することによって記録および/または再生を行うものである。

【0016】光は前記支持基体側から入射させる場合と、膜体側から入射させる場合とのいずれもが存在する。また、この膜体上に更に、樹脂、ガラス等からなる支持基体や保護膜を設けてもよく、これらの表面から光を入射することにより記録・再生を行ってもよい。

【0017】本発明は記録・再生光が入射する光透過層に対して用いられた場合に特に高い効果を示し、磁界変調型の光磁気ディスクを想定した場合、支持基体側から光を入射させるのが一般的であり、この光入射側に本発明を適用して有効であるが、光磁気ディスクの記録膜側、具体的には記録層の上に被覆された有機保護膜上に磁気ヘッドが走行することになり、保護膜表面の潤滑性および耐久性を向上させることが要求される。従って、光透過層とは反対の面に対しても、本発明は高い効果をもつ。

【0018】さらに、光情報媒体表面の耐擦傷性等の力学的強度を得ることを主目的とする場合は、上述のように、シランカップリング剤の膜と併用することなく、少なくとも光入射側に、金属（半金属を含む。）カルコゲナイドの粒子（平均粒子径500nm以下）等の金属化合物の粒子を含む活性エネルギー線硬化型樹脂を少なくとも一部に含有する光透過層を設けてもよく、本発明ではこのような態様も有効である。また、前記の2層以上の層で構成された下地層を設け、このうちの表面層に相当するものを、少なくとも光入射側に配置させることも有効であり、この場合は、前記の表面層の材質の他、硬質カーボン（DLC）膜としてもよい。

【0019】本発明の光情報媒体は、例えば図1および図2に示すものが挙げられる。

【0020】図1に示す光情報媒体は、支持基体1上に、記録層2を有し、記録層2上に光透過層3を有する。さらに、光透過層3上には下地層4とシランカップ

リング剤の膜5とがこの順で設けられている。下地層4は、光透過層3側の内部層41とシランカップリング剤の膜5側の表面層42との2層構成である。記録および/または再生のためのレーザー光は、シランカップリング剤の膜5および下地層4を介して、光透過層3側から入射する。

【0021】図1の構成において、前述のような本発明の範囲内での変更が可能であり、シランカップリング剤の膜5を設ける場合において、表面層42を設けることなく、所定の内部層41を下地層としてもよく、このような内部層が光透過層3の一部または全部であってもよい。また、目的に応じ、シランカップリング剤の膜5を設けない態様とすることも可能であり、この場合は下地層4をそのまま媒体表面層とすればよい。このほか、表面層42を設けることなく、所定の内部層41を媒体表面層としてもよく、このような内部層が光透過層3の一部または全部であってもよい。

【0022】一方、図2に示す光情報媒体は、支持基体1上に記録層2と保護層6とをこの順で有し、支持基体1の記録層2と反対側の面には下地層4とシランカップリング剤の膜5とがこの順に設けられている。下地層4は、支持基体1側の内部層41とシランカップリング剤の膜5側の表面層42との2層構成である。記録および/または再生のためのレーザー光は、シランカップリング剤の膜5および下地層4を介して、光透過層を兼ねる支持基体1側から入射する。

【0023】図2の構成においても、図1と同様の変更が可能である。ただし、支持基体1と内部層41とは別部材である方が好ましい。

【0024】本発明の光情報媒体は、図示例に限らず、種々のものであってよい。

【0025】さらに、詳述する。本発明において、撥水・撥油性シランカップリング剤と併用する態様では、撥水・撥油性シランカップリング剤の被覆される下地表面が、Si-O結合等の式(2)で表される化学結合をもつ化合物を含有する組成、すなわち式(2)で表される化学結合部位を含む組成物とする必要がある。

M-A (2)

式(2)において、Mは金属原子（半金属原子を含む。）であり、AはO、S、Se、およびTeから選択されるカルコゲン原子、窒素原子または炭素原子である。

【0026】Mで表される金属（半金属を含む。）原子は、化合物ないし組成物中において酸化数を問わないものであり、Si、Ti、Al、Zn、Zr等が挙げられる。

【0027】前記シランカップリング剤の化学吸着反応を良好に進行させるためには、上記の化学結合部位が、金属原子と酸素等のカルコゲン原子とからなっていることが好ましい。その具体例としては、例えばSi-O結

合、Ti-O結合、Al-O結合、Zn-O結合、Zr-O結合、およびZn-S結合などが挙げられる。上記に掲げた中では、実用的に使用可能な材料の選択の幅が広いことから、Si-O結合を含む組成物が最も好ましい。この場合、Si-O結合を含む組成物が支持基体または光透過層自体を構成していてもよく、また、上記Si-O結合を含まない基体または光透過層の表面にこうした組成物を被覆した形態であってもよい。このとき、その組成にもよるが、十分な耐擦傷性を得る上では、下地層において表面から少なくとも100nm、より好ましくは少なくとも500nmの厚さの表面層領域がSi-O結合をもつ化合物で形成されていることが好ましい。いずれの形態の場合も、前記シランカップリング剤の被覆される下地表面がSi-O結合をもつ化合物を含有することによって、前記カップリング剤の下地表面に対する密着性を著しく向上させることができる。

【0028】Si-O結合をもつ化合物を含有する組成物としては、ガラスが最も一般的であり、その場合、基体全体をガラスで構成してもよいが、樹脂上にSiO₂を主成分とする薄膜をスパッタ等の手法により形成してもよい。これ以外の例としては、ポリジメチルシロキサン等の、分子鎖中にシロキサン結合を含む樹脂であってもよく、アルコキシシラン等のカップリング剤を樹脂上に被覆する手法も用いることができる。また、ポリカーボネートやポリメチルメタクリレート等の熱可塑性樹脂、或いは活性エネルギー線硬化型の樹脂中にシリカ微粒子を混合させたものも使用することができるが、シリカ微粒子を樹脂中に分散させた組成物を光透過層に用いる場合、この粒子の直径は、平均で、好ましくは500nm以下、より好ましくは100nm以下とすることが望ましい。粒子径が500nmを超えると、多くの光情報媒体で用いられている記録・再生光の波長に非常に近いが、それよりも大きくなってしまい、記録や再生の信号に悪影響を及ぼすことになる。この場合の粒子径の下限に特に制限はないが、一般に5nm程度である。

【0029】光情報媒体として使用することを考慮した場合、撥水・撥油性シランカップリング剤を被覆する下地層として、上に例示したSi-O結合をもつ化合物を含有する組成物の中では、シリカ微粒子を混合した活性エネルギー線硬化型樹脂を用いることが最も好ましい。この場合、加工性および経済性に優れたポリカーボネートやポリメチルメタクリレート等の従来公知の樹脂を基板またはシート状に加工し、これらの表面にシリカ微粒子を混合した活性エネルギー線硬化型樹脂の塗膜を下地層として形成したものをを用いることが好ましい。これにより極めて耐久性に優れた光透過層を容易に構成することができる。

【0030】また、シリカ微粒子を混合した活性エネルギー線硬化型樹脂としては、シリカ微粒子を樹脂組成物

中に単純に分散させたものも用いることができるが、シリカ微粒子（好ましくは前記と同じ粒子径のもの）が高分子鎖に化学的に結合していることが望ましい。これは、高分子鎖にシリカ微粒子が化学結合を介して固定されることによって硬化被膜の表面硬度が向上するためである。硬化後の高分子鎖にシリカ微粒子を化学結合させる方法としては、例えば特開平9-100111号公報で提案されている手法を用いることができる。

【0031】シリカ微粒子を混合した活性エネルギー線硬化型樹脂としては、紫外線硬化型樹脂があり、固定型として具体的にはデソライト Z7501（日本合成ゴム(株)製）の商品名で市販されているものなどがある。

【0032】このような下地層は、光透過層または支持基体など、光情報媒体の構成部材自体であってもよいし、あるいはこれらの構成部材の被覆層であってもよく、これらの態様を含めて、下地層の厚さは0.1μm～1.5mm程度である。

【0033】なお、下地層におけるSi-O結合の含有量は、質量百分率で表して15%以上、さらには20%以上であることが好ましい。含有量が少なくなると、下地層表面の耐摩耗性が得られなくなると同時に、シランカップリング剤との密着性が低下し、本発明の効果が得られなくなる。

【0034】シリカ微粒子を混合した活性エネルギー線硬化型樹脂は、その製法上、および材料安定性確保の目的上、有機溶剤によって希釈されていることが一般的である。従って、これらの材料を用いて下地層を形成する場合には、活性エネルギー線照射前に有機溶剤を十分に除去しておく必要がある。一般的には、下地層中の有機溶剂量は、5%（質量百分率）以下であることが好ましい。

【0035】有機溶剤を除去するための方法としては、加熱による方法のほか、下地層をスピンコート法によって形成する場合は、コーティング時に液剤を高速で比較的長時間振り切ることによって塗布と同時に溶剤除去を行う方法などが挙げられる。生産性向上の点からはスピンコートによって溶剤除去を兼ねる方法が好ましいが、下地層の表面硬度および信頼性向上の目的からは、例えば加熱乾燥によって溶剤を取り除くことが好ましい。下地層の塗膜を硬化前に加熱処理することによって、下地層におけるシリカ微粒子につき厚み方向に密度勾配を持たせることが可能になるからである。

【0036】一般的に、互いの相溶性あるいは親和性の比較的乏しい複数の成分の混合液ないし溶液を薄膜として塗布した場合、高温で長時間放置することによりそれぞれの成分が自己集合することが知られている。本発明者らの検討によれば、前記のシリカ微粒子を混合した紫外線硬化型樹脂においても、紫外線照射前に比較的高温で長時間セッティングを行うことによって、モノマーなどの有機成分と無機成分であるシリカ微粒子とがそれぞれ

れ自己集合する傾向を示すことが見出されている。本発明では、下地層は光透過層や支持基体等の樹脂材料の表面に設けられることが一般的であり、このため、セッティングを経ることで前記紫外線硬化型樹脂中の有機成分が、これと親和性の高い樹脂製の光透過層あるいは支持基体との界面近傍に、一方、無機物であるシリカ成分が下地層表面に自己集合する傾向を示す。すなわち、下地層の厚み方向にシリカ微粒子が密度勾配を有することになり、その結果、密度勾配がない場合に比べて下地層表面の硬度が向上する。同時に、下地層の表面から光透過層ないし支持基体側に向かうに従って漸次弾性率が低下する。従って、シリカ微粒子の密度勾配がない場合と比較し、光透過層ないし支持基体と下地層との界面において、弾性率や熱膨張係数等の物性値の急激な変化がない。このため、故意または無意識的に印加されたディスクの撓み、あるいは外部温度の急激な変化によって生じた内部応力は、光透過層ないし支持基体と下地層との界面付近において漸次緩和されることになる。従って、このような力学的または熱的な衝撃による下地層表面へのクラックが極めて発生しにくくなる。

【0037】なお、シリカ微粒子が分散された下地層に密度勾配を持たせる手法としては上記の加熱乾燥に限定されず、所望の密度勾配が実現できる方法であればどのような手法を用いても差し支えない。また、非反応性の有機溶剤を含まない樹脂材料であっても同様に、硬化前の加熱処理等によってシリカ微粒子の密度勾配を持たせることが可能である。

【0038】また、成膜された下地層において実際にシリカ微粒子の密度勾配が生じていることを確認する手段としては、従来公知の各種分析方法を用いればよい。例えば、表面元素の分析法として一般的なX線光電子分光法(XPS)などを用いることができる。なお、下地層中のシリカ密度の、厚み方向における分布を詳細に知るためには、例えばイオンビームスパッタ等によるエッチングと上記表面分析とを併用することが好ましい。または、下地層の破断面を露出させ、この破断面を各種元素分析方法によって観測する方法も用いることができる。しかしながら、実質的には、加熱乾燥条件等の成膜条件の異なる各種下地層間の相対比較において表面のシリカ密度の違いが確認できればよい場合がほとんどであり、厚み方向のエッチング処理や下地層の断面観察までは必要としないことが多い。

【0039】なお、シリカ微粒子の密度勾配の望ましい範囲としては、樹脂中に含まれるシリカ微粒子の含有量、成膜後の下地層の膜厚、下地層が設けられる光透過層ないし支持基体の材料物性、および要求される表面硬度や信頼性等の種々の因子が複雑に絡むため、一義的に決定することはできない。従って、成膜時の加熱乾燥条件等において試行錯誤を経ながら経験的に最適なシリカ密度勾配を決定する必要がある。

【0040】上記の、シリカ微粒子が密度勾配を有していることは、前記のシリカ微粒子を混合した紫外線硬化型樹脂を用いて下地層を形成する場合に、必ずしも必須の特徴として要求されるものではない。上で述べたように、密度勾配の発現による硬度や信頼性の向上と、生産性との兼ね合いで適宜決定すればよい。

【0041】本発明で最も好ましいとされるシリカを中心に説明してきたが、以上のことは、本発明で好ましく用いられる金属カルコゲナイド一般についてあてはまることである。また、式(2)の結合をもつ化合物である金属窒化物(例えばチタ化ケイ素)、金属炭化物(例えば炭化ケイ素、炭化カルシウム)についても同様である。

【0042】一方、撥水・撥油性シランカップリング剤の膜と下地層との間の密着性や、光透過層表面の耐擦傷性を更に向上させるために、前記下地層を2層以上からなる構成としてもよい。すなわち、前記光透過層表面の、前記シランカップリング剤と接する表面層に、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、CVD法などの真空成膜法によって形成された薄膜を設け、この薄膜に接して、この薄膜よりも記録層に近い側に、金属化合物を含有し、且つ、前記薄膜とは組成の異なる内部層を設け、これら表面層と内部層とから下地層が構成される態様としてもよい。

【0043】具体的には、例えば、前記のシリカ微粒子を含む活性エネルギー線硬化型樹脂からなる層を、前記光透過層表面あるいは記録層表面に塗膜形成して内部層とし、必要に応じ、表面改質処理を施し、この層の表面に、例えばSiO₂ターゲットを用いてスパッタリング法により薄膜を形成し、表面層とすることができ。その後、前記表面層の表面に、撥水・撥油性シランカップリング剤の膜を形成してやればよい。

【0044】前記表面層の厚さは、1μm以下であり、10nm以上1μm以下であることが好ましく、20nm以上500nm以下であることがより好ましい。厚さが1μmを超えると、表面層または内部層にクラックなどが生じるおそれがある。また、薄くなりすぎると、前記表面層を設けない態様と比較してほとんど耐擦傷性が向上しない。

【0045】前記表面層の材料としては、例えば、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、窒化ケイ素、窒化チタン、炭化ケイ素、炭化カルシウムなどが挙げられ、好ましく用いることができる。

【0046】一方、前記内部層として、上記の、シリカ微粒子を含む活性エネルギー線硬化型樹脂のほか、例えば、加水分解性の金属化合物を含む組成物から形成された材料を用いることもできる。具体的には、テトラアルコキシシラン等の有機ケイ素化合物に塩酸、硫酸等の無機酸、酢酸等の有機酸を添加して加水分解したものと、アセチルアセトナート錯体や過塩素酸等の硬化触媒とを

含む溶液から、ゾルゲル法によって形成された膜が挙げられる。

【0047】また、ポリシラザンまたはポリシラザンに由来するシリカ成分を含む材料を、前記内部層として設けてもよい。ポリシラザンは、一般に、大気中で加熱処理することによって空気中の水分による加水分解が進行し、高純度のシリカを形成することが知られている。本発明においてポリシラザンと総称するものは、 $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$ 結合を有する低分子量から高分子量の化合物であり、例えば以下のようなポリシラザンが挙げられる。すなわち、 $(-\text{Si}(\text{H})_2-\text{NH}-)_n$ の構造を有し、 $n=100\sim 50000$ である環状無機ポリシラザン、鎖状無機ポリシラザンまたはこれらの混合物や、これらの無機ポリシラザン中のケイ素原子に結合した水素原子の一部または全部が有機基で置換されたポリオルガノヒドロシラザンを用いることができる。さらに、分子中に酸素を含有させたポリシロキサザン、金属アルコキシド等を反応させたポリメタロシラザン、有機ホウ素化合物を反応させたポリボロシラザン等も使用できる。

【0048】なお、前記内部層材料は、表面層と異なり、無機成分のほか有機成分も同時に含まれていることが好ましい。上記に例示した組成物においては、シリカ微粒子を含む活性エネルギー線硬化型樹脂のほか、アルコキシシランやポリシラザンから形成されるケイ素化合物において、硬化前の材料として、あらかじめ、ケイ素原子が長鎖炭化水素等の有機置換基を有している化合物を用いることができる。

【0049】このような、無機成分と有機成分とを併せもつ組成物を内部層とすることにより、内部層と表面層との高い密着性が得られるとともに、内部層と光透過層樹脂との間の密着性も著しく向上させることが可能となる。なお、本発明において、無機成分と有機成分とを併せもつ組成物とは、上に例示したように、無機化合物と有機化合物との混合物であってもよく、例えば高分子化合物中に、 $\text{SiO}-\text{Si}$ 等の無機結合と、 $\text{Si}-\text{R}$ (R は例えば炭化水素基である)等の有機置換基とを有する物質でもよく、それらのいずれもが包含される。

【0050】さらに、内部層と記録層との間に樹脂製の光透過層が設けられる場合は、光透過層と表面層との間に中間層が設けられた構成となるため、樹脂製の光透過層の表面に直接無機物のみからなる薄膜を設けた場合に発生するおそれの高い、クラック等を抑制することができる。これは、樹脂製の光透過層と、無機薄膜との界面で生じる極端な弾性率や熱膨張係数の差が、層間に有機物と無機物を併せもつ材料が挿入されることで緩和されるためである。

【0051】また、上記の内部層の厚さは、前記表面層の厚さよりも厚くすることが好ましい。内部層の厚さは表面層の1.5～50倍程度であることが好ましい。具体的には0.1 μm 以上とすることが好ましく、0.2

μm 以上とすることがより好ましい。内部層の厚さに特に上限はないが、一般的には30 μm 程度である。

【0052】なお、樹脂製の光透過層表面に、無機化合物からなる薄膜を2層以上設けることによって表面の耐擦傷性を高める手法としては、特開平11-203726号公報に開示されている方法がある。提案されている手法によれば、紫外線硬化型樹脂からなる光透過層表面に、スパッタリング法等の真空成膜法によって、 SiN や SiO からなる厚さ数100nm程度の無機材料の層を2層以上設ける。同公報には、このような構成とすることにより、耐擦傷性に優れた表面が得られる旨が記載されている。

【0053】しかしながら、この程度の厚さの無機膜で、実用上十分な耐擦傷性を得ることは極めて困難である。実際、同公報の実施例においては、摩耗試験やスチールウール試験等の実用環境に近い方法での耐擦傷性の評価は行っておらず、下地樹脂層の硬度を反映しにくい微小硬度を測定しているのみである。さらに、この方法においては、有機物である紫外線硬化型樹脂の表面に、直接、無機化合物のみからなる層を設けているため、無機材料膜と紫外線硬化型樹脂層との間で、十分な密着性が得られているとは考えにくい。従って、このような光ディスクを高温環境下に放置した場合などには、容易に無機膜の剥離やクラックが発生することが予想される。

【0054】ところで、本発明において、下地層を上記述べたような2層以上の構成とする場合においても、上述のように、下地層が光透過層または支持基体など、光情報媒体の構成部材自体であってもよいし、あるいはこれらの構成部材の被覆層であってもよい。

【0055】以上、前記下地層を2層以上からなる構成とする態様に関して、その表面に撥水・撥油性シランカップリング剤の膜を設ける場合について説明したが、光情報媒体表面の耐擦傷性を高めることを主な目的とする場合は、シランカップリング剤の膜と併用することなく、前記内部層および表面層のみを設ける態様としてもよい。

【0056】なお、光透過層表面にシランカップリング剤の膜を設けない場合においては、カップリング剤と表面層との間での化学反応を考慮する必要がないため、前記表面層を、硬質カーボン(Diamond Like Carbon=DL C)からなる薄膜とすることもできる。DL C薄膜についても、スパッタリング法やCVD法等の常法によって形成してやればよい。膜厚は、前記の表面層と同様であり、DL C薄膜の硬度は、ビッカース硬度Hvで、好ましくは、13以上である。

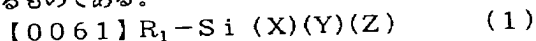
【0057】一方、本発明において、光透過層表面の撥水・撥油性や潤滑性を特に必要せず、且つ、表面の耐擦傷性を極端に高める必要もない場合は、光透過層表面を、金属(半金属を含む。)化合物を含む単層構成とする態様も有効である。光情報媒体の使用目的や記録密度

等にもよるが、例えば一部の再生専用タイプの媒体など、実用上は、このような単層構成であっても必要十分な耐擦傷性が得られる場合が少なくない。

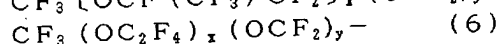
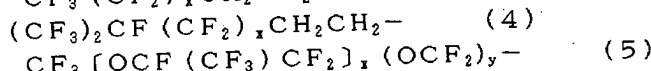
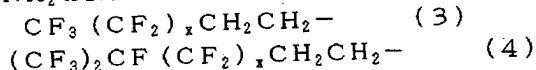
【0058】このような態様とする場合、最も好ましくは、前記の金属カルコゲナイド、金属窒化物および金属炭化物から選択される金属化合物の粒子、好ましくは金属カルコゲナイドの粒子（特に、好ましくはシリカ微粒子）を含む活性エネルギー線硬化型樹脂を少なくとも一部（好ましくは表面層）に含有する光透過層を設ける。なお、ここでいう単層構成とは、金属化合物を含む層が単一の層からなっていることを意味し、光透過層全体が単一の層からなっていることを意味しない。例えば、樹脂製の支持基体表面に、前記のシリカ微粒子を含む活性エネルギー線硬化型樹脂の層を被覆する態様も包含され、好ましく適用される。むしろ、樹脂製の支持基体とは別にシリカ微粒子を含む層を設ける方が、樹脂製の支持基体に粒子を練り込む場合に比べて、練り込むと支持基体が厚くなりやすく厚みの自由度がなくなること、粒子の練り込みが必要になるため通常の樹脂成型法をそのまま用いることができず製造工程が複雑になること、などの問題が生じにくい点で有利である。

【0059】なお、表面層、内部層は、それぞれ、一層構成とされるのが一般的であるが、場合によっては、各層を多層構成としてもよく、その場合は合計厚を前記範囲とすればよい。

【0060】本発明において、撥水・撥油性シランカップリング剤と下地層とを併用する態様で用いられる撥水・撥油性のシランカップリング剤は、式（1）で表されるものである。



式（1）において、 R_1 は撥水性または撥油性を有する置換基であり、 X 、 Y および Z はそれぞれ一価基であり、 X 、 Y および Z の少なくとも1つは、シラノール（ $\text{Si}-\text{OH}$ ）基との間で重縮合反応を起こし、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合を形成しうる置換基である。シラノール基と重縮合しうる置換基として、具体的には、ハロゲン、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}_2$ （ここに R_2 はアルキル基である。）、 $-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ 、 $-\text{NH}_2$ および $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ が挙げ



式（3）～（6）中の x 、 y は正の整数で、いずれも0～200の範囲にあるものが好ましい。これは x 、 y が200を超えても撥水・撥油性はほとんど向上せず、逆に各種溶媒への溶解性が悪化することによって塗膜性の低下をもたらすためである。

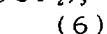
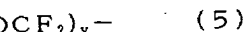
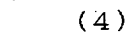
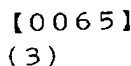
【0066】これらは優れた撥水・撥油性を有するが、特に炭素鎖としては長く、分岐構造をもたない直鎖状のものの方がより良好な撥水・撥油性を示す。

られる。

【0062】式（1）で表される撥水・撥油性のシランカップリング剤において、 R_1 で表される撥水性または撥油性基を有する置換基は、この置換基を導入することによって、その化合物に撥水性または撥油性を発現させるものを指す。撥水性および撥油性は、その物質の表面自由エネルギーの目安である臨界表面張力（ $\gamma_c/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ）によって一義的に表すことができる。これは接触角の実測値から求めることができ、平滑な物質表面の接触角（ θ/rad ）を、表面張力既知の数種の飽和炭化水素液体（表面張力： $\gamma_1/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ）について測定し、 $\cos \theta$ と γ_1 とのプロットにおいて $\cos \theta=1$ に外挿した値が γ_c である。ある物質が液体を弾くためには、その物質の γ_c が液体の表面張力 γ_1 を下回っている必要がある。例えば、表面組成がメチレン鎖（例えば $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ）からなっている物質の γ_c は $31\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ であり、従って、温度 20°C における γ_1 が $73\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ である水を弾くが、 γ_1 が $28\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ である n -ヘキサデカンに対しては完全に濡れ、接触角は 0° になる。なお、本発明においては、ポリカーボネートやポリメチルメタクリレート等の従来の汎用樹脂よりも高い撥水・撥油性をもたせることを目的としているため、臨界表面張力 γ_c が $30\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 以下であることが好ましい。さらに、実用上優れた防汚性能を発現させるためには、 γ_c が $25\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 以下であることがより好ましい。 γ_c の下限に特に制限はないが、通常 $6\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ である。

【0063】 R_1 で表される撥水・撥油性基としては、フッ素化炭化水素基を有する基が好ましく、フッ素化アルキル基、フッ素化アルキレンオキシ基を含むフッ素化アルキル基などが挙げられる。これらの総炭素数は1～1000が好ましく、直鎖状であっても分岐を有するものであってもよいが、直鎖状が好ましい。

【0064】このようなフッ素化炭化水素基の具体例としては、下記の式（3）、（4）で示されるフッ素化ポリオレフィンセグメントや、式（5）、（6）で表されるフッ素化ポリエーテルセグメントを挙げることができる。



【0067】一方、前記シランカップリング剤中の反応性基、すなわち式（1）中の $\text{Si} (X)(Y)(Z)$ において、 X 、 Y 、 Z は、シラノール基との重縮合によって $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ を形成しうる置換基であればよく、例えば、ハロゲン、 $-\text{OH}$ （ヒドロキシ）、 $-\text{OR}_2$ （アルコキシ）、 $-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ （アセトキシ）、 $-\text{NH}_2$ （アミノ）、 $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ （イソシアナ酸）等が好ましく選択できる。ハロゲンとしては、例えば Cl および B

rとすることが好ましい。また、 $-OR_2$ 中のアルキル基 R_2 の総炭素数は1〜5であり、直鎖状であっても分岐を有するものであってもよい。また、化学吸着反応を阻害しない置換基は有していてもかまわないが、例えばハロゲン等の置換基はこの理由から好ましくない。 $-OR_2$ の具体例としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、トールキシ等が挙げられる。

【0068】X、Y、Zは同一であっても各々異なってもよく、異なる場合は、ハロゲンあるいはアルコキシ同士で異なるものであってもよいし、ハロゲン、ヒドロキシ、アルコキシ、アセトキシ、アミノおよびイソシアン酸の2種または3種が混在する形であってもよい。また、X、Y、Zの全てが反応性の置換基である必要はなく、それらの少なくとも1つが、例えば上述のハロゲン、アルコキシ、ヒドロキシ、アセトキシ、アミノまたはイソシアン酸の加水分解基であればよいが、強固なシロキサン結合ネットワークを形成させるためには、X、Y、Zの全てが前述の反応性基であることが好ましい。X、Y、Zが前述の反応性基でない場合の一価の基としては、水素原子、炭素数1〜5のアルキル基などが挙げられる。

【0069】X、Y、Zがハロゲン、アルコキシ基、アセトキシ基またはアミノ基である場合、一般的には、下地表面への化学吸着反応を良好に進行させるために、予め加水分解をある程度行いシラノール基に変換しておくことが好ましい。一方、イソシアン酸シリル基の場合はそのような前処理の必要はない。また、シラノール基またはイソシアン酸シリル基のカップリング反応は室温で速やかに進行するため、反応時の加熱処理は特に必要としない。従って、熱による樹脂や記録膜等の劣化が懸念される場合はイソシアン酸シラン系カップリング剤を用いればよい。

【0070】このようなシランカップリング剤としては、例えばDSX（ダイキン工業(株)製）の商品名で市販されているものがある。

【0071】前記シランカップリング剤の被覆方法としては、通常の薄膜形成方法を適宜選択すればよい。このような方法として、例えばスピコート法、ディップコート法、スプレーコート法等が挙げられ、従来公知の方法により成膜することができる。また、こうした化合物膜を形成するためのシランカップリング剤は、使用に際して適宜溶剤で希釈して差し支えない。

【0072】なお、上に例示したSi-O結合等を有する化合物を含有する下地と、シランカップリング剤との密着性を良好なものとするには、前もって、ディスク等の下地表面を、紫外線、プラズマ、電子線、コロナ放電処理等の高エネルギー線処理により高親水化しておくことが好ましい。このような高エネルギー線処理による親水化は、有機物を主体とする材料の表面に適用しても効

果が低い。上記Si-O結合等をもつ化合物を含有する組成の下地に対して適用した場合、Si-O-Si結合等を開裂させ、Si-OHなどの反応性基を生成するので極めて有効である。

【0073】このようなシランカップリング剤の膜は、単分子膜またはそれに近い超薄膜に匹敵する厚さであり、その厚さは1〜20nm程度である。

【0074】

【実施例】以下に本発明の具体的実施例を示す。ただし、本発明は以下の実施例により限定されるものではない。併せて、比較例を示す。

【0075】（実施例1）

有機溶剤に希釈された、シリカ微粒子混合紫外線硬化型樹脂によって形成された塗膜の最適加熱乾燥条件の決定。シリカ微粒子混合紫外線硬化型樹脂としてデソライトZ7503（日本合成ゴム(株)製：シリカ微粒子固定型）を用いた塗膜の最適加熱乾燥条件について検討した。このシリカ微粒子混合紫外線硬化型樹脂は、希釈溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）とメチルエチルケトン（MEK）とが体積比9対1の割合で含まれており、これをそのまま塗布液として用いた。塗布液全体に占める固形分濃度、すなわち希釈溶剤以外の不揮発成分の濃度は60%（質量百分率）である。なお、上記樹脂中のシリカ微粒子の平均粒子径は約10nmであり、シリカ微粒子の樹脂に占める割合は38%（質量百分率）であった。

【0076】ポリカーボネート基板（120mm径、0.6mm厚）にシリカ微粒子混合紫外線硬化樹脂としてデソライトZ7503（日本合成ゴム(株)製）を、スピコート法にて6000rpmで2秒間振り切ることによって塗布し、大気中60℃で3分間加熱乾燥したのち、紫外線照射（高圧水銀灯、550mJ/cm²）により硬化させた。硬化後の膜厚はおおよそ3.4μmであった。

【0077】同様にして、乾燥温度および時間の異なる試料を数種作製した。なお、いずれの試料においても硬化後の膜厚はほぼ一定であり、おおよそ3.4μmであった。

【0078】一方、加熱乾燥工程を経ない試料として、スピコートにおける塗布条件を、上記の6000rpmで2秒から6000rpmで60秒に変え、加熱乾燥工程を経ずに直ちに紫外線照射を行うことにより試料を作製した。同様にして、スピコートにおける振り切り時間の異なる数種の試料を作製した。なお、振り切り時間の異なる各試料においても、2秒以上振り切った場合の膜厚はほぼ一定であり、いずれの膜厚もおおよそ3.4μmであった。

【0079】上記の成膜条件の異なる各試料から数種を選び、ガスクロマトグラフィーによる膜中残留溶剤の定量と、蛍光X線分析による膜表面のシリコン原子密度の相対評価を行った。測定結果を表1および表2にまとめ

る。

【表1】

【0080】

スピンコート条件 回転速度/時間	加熱乾燥条件 温度/時間	PGMEA 残留量 (質量百分率)	MEK 残留量 (質量百分率)	溶剤残留量合計 (質量百分率)
6000rpm/2秒	60℃/3分	2.43%	0.55%	2.98%
6000rpm/10秒	なし	2.93%	0.78%	3.71%
6000rpm/30秒	なし	1.58%	0.66%	2.24%
6000rpm/60秒	なし	0.50%	0.64%	1.14%

【0081】

【表2】

スピンコート条件 回転速度/時間	加熱乾燥条件 温度/時間	Si 強度 (kpsi)
6000rpm/2秒	室温/1分	198.70
	室温/3分	197.45
	40℃/1分	197.18
	40℃/3分	198.22
	60℃/1分	198.10
	60℃/3分	201.72
	80℃/1分	200.63
	80℃/3分	204.23
6000rpm/60秒	なし	193.59

ーバー摩耗試験評価を実施した。測定条件は次の通りである。すなわち、摩耗論としてCS-10Fを用い、荷重4.9Nにて500回転摩耗後の曇価（ヘイズ値 Δ Haze(%)）を評価した。ヘイズ値の測定には、(有)東京電色技術センター製全自動ヘイズメーターTC-H11DPKを用いた。一方、上記のうち数種の試料について熱衝撃試験による信頼性評価を行った。試験条件は、高温室温度/時間が70℃/30分、低温室温度/時間が-20℃/30分であり、前記冷熱サイクルを100回繰り返した後の膜へのクラック発生状況を目視にて確認した。これらの結果を表3にまとめる。

【0083】

【表3】

【0082】続いて、上記のうち主要な試料についてテ

スピンコート条件 回転速度/時間	加熱乾燥条件 温度/時間	摩耗試験後 Δ Haze(%)	熱衝撃試験後 クラック
6000rpm/2秒	室温/1分	—	あり
	室温/3分	6.9	あり
	40℃/1分	—	あり
	40℃/3分	—	あり
	60℃/1分	—	あり
	60℃/3分	5.7	なし
	80℃/1分	5.8	なし
	80℃/3分	6.2	なし
6000rpm/60秒	なし	13.0	あり

【0084】これらの検討結果から、下地層の耐摩耗性は室温にて3分程度乾燥させるだけでも十分達成されるが、同条件では硬化被膜の信頼性が不十分であり、被膜の十分な信頼性、特に耐クラック性を実現するには60℃で3分以上の乾燥温度および時間を要することがわかる。一方、表1の結果から、加熱乾燥を行わない場合であっても、スピンコート時に6000rpmで30秒以上振り切った場合は、60℃で3分間加熱乾燥させた場合よりも被膜中に残留する溶剤量は少ない。従って、60℃で3分よりも穏やかな乾燥条件で十分な耐摩耗性や信頼性が得られないのは、被膜内部に有機溶剤が残留しているためではなく、膜中におけるシリカ微粒子の密度勾配が不十分であることに起因していることが確認される。

【0085】実際、表2に示したように、60℃で3分よりも加熱乾燥条件を厳しくした場合は、それ以外の試料と比較して明らかに検出されるSi強度が増大してお

り、被膜表面へシリカが自己集合することによってシリカ微粒子の密度勾配が生じ、それによって熱衝撃サイクルにおいて発生する内部応力が緩和されていることを強く示唆している。よって、以下において、このようなシリカ微粒子混合紫外線硬化型樹脂を用いる場合の下地層成膜時の最適加熱乾燥条件は60℃で3分間とする。

【0086】下地層についての評価

ポリカーボネート基板(120mm径、0.6mm厚)にシリカ微粒子混合紫外線硬化型樹脂としてデソライト Z7503(日本合成ゴム(株)製:シリカ微粒子固定型)をスピンコート法により塗布し、大気中60℃で3分間加熱し溶剤を除去したのち、紫外線照射(高圧水銀灯、550mJ/cm²)により硬化させた。硬化後の膜厚は3.4μmであった(基板1)。

【0087】次に、この処理表面の耐摩耗性をテーバー摩耗試験により評価した。摩耗輪および荷重条件は上記と同様とし、100回転摩耗させた後の曇価(ヘイズ

値)を測定した。その結果、摩耗後のヘイズ値 Δ Haze=2.0%であった。この基板を引き続き摩耗試験機にセットし、合計500回転摩耗させた後の曇価を測定したところ、 Δ Haze=5.3%であり、極めて耐擦傷性に優れていることが確認された。また、処理表面の水の接触角を協和界面科学(株)製接触角計CA-Dを用い、20℃、60%RHで測定したところ、72.5度であった。

【0088】(比較例1)ポリカーボネート基板(120mm径、0.6mm厚)に紫外線硬化型アクリル樹脂としてHOD-3091(日本化薬(株)製)をスピンコート法により塗布し、紫外線照射(高圧水銀灯、550mJ/cm²)により硬化させた。硬化後の膜厚は3.3μmであった(基板2)。

【0089】この基板を実施例1と同様にテーパー摩耗試験により評価したところ、100回転摩耗後および500回転摩耗後のヘイズ値はそれぞれ14.0%および36.2%であり、実施例1と比較して耐擦傷性が大きく劣っていた。また、処理表面の水の接触角を実施例1と同様に測定したところ、97.7度であった。一方、処理表面に対するn-オクタンの接触角を測定したところ、0度であった。従って、従来の紫外線硬化型樹脂によるハードコート処理ではある程度の撥水性はあっても、撥油性はなく、指紋等の有機汚れに対して防汚効果がないことが予想される。

【0090】(実施例2)実施例1の基板1の高硬度処理表面に、式(1)に包含される撥水・撥油性シランカップリング剤としてDSX(ダイキン工業(株)製)の0.1%(質量百分率)パーフルオロヘキサン溶液を、スピンコート法により塗布し、大気中60℃で10時間加熱し、化学吸着させた(基板3)。なお、シランカップリング剤の膜の膜厚は約10nmである。

【0091】処理基板3の水の接触角を実施例1と同様に測定したところ、114.0度であり、カップリング剤による処理前の基板1から著しく撥水性が向上した。

【0092】また、この基板表面のn-オクタンの接触角を同様に測定したところ、47.2度であり、n-ヘキサデカンの接触角は63.8度であった。このことから、本実施例における処理表面が撥水性だけでなく撥油性も有しており、指紋等の有機汚れに対しても高い防汚性をもつことが確認された。なお、この基板表面の臨界面張力 γ_c は12mNm⁻¹であった。

【0093】続いて処理表面を、ベンコットリントフリーCT-8(旭化成工業(株)製)を用い、荷重4.9Nで300往復擦った後の水の接触角を測定したところ112.0度であった。また、基板表面の臨界面張力 γ_c も、擦る前とはほぼ同じ値を示した。このことから、撥水性は高いまま維持され、撥水・撥油性カップリング剤が下地表面に対して高い密着性を有していることが確認された。

【0094】(比較例2)比較例1の基板2のハードコ

ート処理面に、式(1)に包含される撥水・撥油性シランカップリング剤としてDSX(ダイキン工業(株)製)の0.1%(質量百分率)パーフルオロヘキサン溶液を、スピンコート法により塗布し、大気中60℃で10時間加熱硬化させた(基板4)。なお、シランカップリング剤の膜の膜厚は約10nmである。

【0095】処理基板の水の接触角を実施例1と同様に測定したところ、111.2度であった。

【0096】続いて処理表面を、ベンコットリントフリーCT-8(旭化成工業(株)製)を用い、荷重4.9Nで300往復擦った後の水の接触角を実施例1と同様に測定したところ100.7度であり、カップリング剤を塗布する前の基板2(比較例1)の接触角と同等程度まで低下していた。このことから、シランカップリング剤はほとんど表面に残っておらず、実施例1と比較して密着性および耐久性に劣っていることが確認された。なお、この場合の基板表面の臨界面張力 γ_c は、基板2(比較例1)の紫外線硬化型アクリル樹脂表面とはほぼ同じの35mNm⁻¹であった。

【0097】このように、本発明を用いた処理基板においては、光透過層表面が優れた耐擦傷性を有するとともに、その表面に撥水・撥油性のカップリング剤の膜体を設けた場合に、この膜と光透過層表面との密着性が極めて高い。従って、前記シランカップリング剤の膜の有する良好な特性がそのまま維持されて好ましい。また、前記シランカップリング剤の膜を表面に設けた場合であっても、この膜は単分子層か、それに近い薄膜を形成するので、高硬度処理表面の良好な耐久性がそのまま反映される。従って、カップリング剤膜のもつ防汚性と、高硬度処理表面の耐摩耗性が組み合わされた良好な特性が得られる。

【0098】なお、実施例1、2、比較例1、2の基板1~4の接触角について、表4にまとめる。

【0099】

【表4】

基板	処理表面の接触角			
	水	n-オクタン	n-ヘキサン	
	初期	表面摩耗後	初期	初期
実施例1	72.5度	—	—	—
比較例1	97.7度	—	0度	—
実施例2	114.0度	112.0度	47.2度	63.8度
比較例2	111.2度	100.7度	—	—

【0100】(実施例3)実施例1の基板1の表面に、SiO₂ターゲットを用いて、スパッタ法により厚さ100nmの表面層を形成した(基板11)。なお、表面層を形成する前に、スパッタエッチングによる前記内部層の表面改質処理を行い、内部層、表面層界面における両層の密着性を確保した。

【0101】この基板を実施例1と同様にテーパー摩耗試験により評価したところ、100回転摩耗後および5

00回転摩耗後の曇価（ヘイズ値 Δ Haze(%)）はそれぞれ、0.6%および2.2%であり、実施例1と比較しても、著しく耐擦傷性が向上していることが確認された。

【0102】（比較例3）比較例1の基板2の表面に、 SiO_2 ターゲットを用いて、スパッタ法により厚さ100nmの表面層を形成した（基板12）。なお、表面層を形成する前に、スパッタエッチングによる前記内部層の表面改質処理を行っている。

【0103】この基板を実施例1と同様にテーバー摩耗試験により評価したところ、100回転摩耗後および500回転摩耗後の曇価（ヘイズ値 Δ Haze(%)）はそれぞれ、9.3%および32.4%であり、実施例1、3と比較して耐擦傷性の劣る、比較例1からの改善効果はほとんどみられなかった。

【0104】実施例1、3、比較例1、3の結果から、 SiO_2 スパッタ膜からなる表面層を設けることによる本発明の効果が明らかである。

【0105】なお、実施例1、3、比較例1、3の基板1、2、11、12の摩耗試験後の曇価（ヘイズ値 Δ Haze(%)）を表5にまとめる。

【0106】

【表5】

基板	摩耗試験後 Δ Haze(%)	
	100回摩耗後	500回摩耗後
実施例1	2.0	5.3
実施例3	0.6	2.2
比較例1	14.0	36.2
比較例3	9.3	32.4

【0107】（実施例4）ポリカーボネート製の基板の光入射側表面に対して保護コート処理が施されていないDVD-RAM（記録容量2.6GByte/面）の基板の光入射側表面に、シリカ微粒子混合紫外線硬化型樹脂としてデソライトZ7503（日本合成ゴム（株）製）をスピンコート法により塗布し、大気中60℃で3分間加熱し溶媒を除去したのち、紫外線照射（高圧水銀灯、550mJ/cm²）により硬化させた。硬化後の膜厚は3.4 μ mである。この処理表面に、式（1）に包含される撥水・撥油性シランカップリング剤としてDSX（ダイキン工業（株）製）の0.1%（質量百分率）パーフルオロヘキサン溶液を、スピンコート法により塗布し、大気中60℃で10時間加熱し、化学吸着させた（媒体1）。なお、シランカップリング剤の膜の膜厚は約10nmであった。

【0108】続いて、このディスクの半径39.5～57.5mmの領域にランダム信号の記録を行い、再生時のビットエラーレート（BER）を測定したところ、その記録領域全体における平均値は4.4 $\times 10^{-5}$ であった。次に、このディスクの記録領域全面にわたり指紋を付着させ、再生を試みたところ、再生不能に陥った。そ

の後、ベンコットリントフリーCT-8（旭化成工業（株）製）を用い、圧力100 \pm 10g/cm²にて、内周から外周に向けて放射状に20回拭くことによってこのディスクに付着した指紋を除去した。このようにして指紋を拭き取った後に、再度ランダム信号を上書きし、再生を行ったところ、そのBERの平均値は2.2 $\times 10^{-4}$ であり、初期状態に近いエラーレートでの再生が可能であった。このように、ディスク表面を撥水・撥油性カップリング剤によって処理することで、有機汚れに対する防汚性が著しく向上することが確認された。これらの結果を図3に示した。また、耐擦傷性にも優れていた。なお、記録・再生光は基板上に前記樹脂層を介して設けられたシランカップリング剤の膜側から入射させた。

【0109】（比較例4）ポリカーボネート製の基板の光入射側表面に対して保護コート処理が施されていないDVD-RAM（記録容量2.6GByte/面）の基板の光入射側表面に、紫外線硬化型アクリル樹脂としてHOD-3091（日本化薬（株）製）をスピンコート法により塗布し、紫外線照射（高圧水銀灯、550mJ/cm²）により硬化させた。硬化後の膜厚は3.3 μ mである（媒体2）。

【0110】続いて、このディスクの半径39.5～57.5mmの領域にランダム信号の記録を行い、再生時のビットエラーレート（BER）測定したところ、その平均値は2.2 $\times 10^{-5}$ であった。次に、このディスクの記録領域全面にわたり指紋を付着させ、再生を試みたところ、媒体1と同様に再生不能に陥った。その後、ベンコットリントフリーCT-8（旭化成工業（株）製）を用い、圧力100 \pm 10g/cm²にて、内周から外周に向けて放射状に20回拭くことによって、このディスクに付着した指紋を除去した。このようにして指紋を拭き取った後に、再度ランダム信号を上書きし、再生を行ったところ、そのBERの平均値は7.8 $\times 10^{-3}$ であり、初期に比べて著しく劣化していた。従って、指紋を完全に除去することはできておらず、従来の紫外線硬化型樹脂を用いたハードコートでは防汚性が全く得られないことが判明した。これらの結果を図3に併せて示した。また、耐擦傷性に関しても媒体1よりも劣っていた。なお、記録・再生光は基板上に設けられた前記樹脂層側から入射させた。

【0111】（実施例5）実施例4において、DVD-RAMの基板の光入射側表面に、デソライトZ7503（日本合成ゴム（株）製）の硬化膜（3.4 μ m厚）を形成し、実施例3と同様に、表面改質処理を行い、その後、 SiO_2 スパッタ膜を100nm厚に形成した。さらに、この上に、実施例4と同様にしてシランカップリング剤の膜（約10nm厚）を形成した。このディスク（媒体11）においては、防汚性に関し、実施例4と同様の結果が得られるほか、実施例3の結果に対応して、実施例4に比べて、さらに耐擦傷性の向上がみられることがわかった。

【0112】(実施例6)ポリカーボネート製の基板に対する保護コート処理が施されておらず、且つ記録層側の最外層として紫外線硬化アクリル樹脂保護コートを有する光磁気ディスクの基板表面と記録層側の保護コート表面との各々に、実施例3と同様に、シリカ微粒子混合紫外線硬化型樹脂層とシランカップリング剤の膜とを設けた(媒体3)。

【0113】このようにして作製した媒体3では、耐擦傷性および防汚性に優れることがわかった。

【0114】また、基板側から光を入射させ、記録層の保護コート側のシランカップリング剤の膜と接するように磁気ヘッドを走行させて、記録および再生を行ったところ、磁気ヘッドの走行の際、処理面側が潤滑膜として機能し、走行性が良好で、耐久性に優れることがわかった。

【0115】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、耐擦傷性に優れた、光情報媒体を提供することができる。さらには、長期間に亘り十分な防汚性(特に、付着した汚れがとれやすいという防汚性)を維持することが

できる。このため、光ディスク等の光情報媒体が、カートリッジ、シェル、キャディ等に収納しない状態で使用される場合であっても、汚れに対する問題が少ない。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光情報媒体の一構成例を示す部分断面図である。

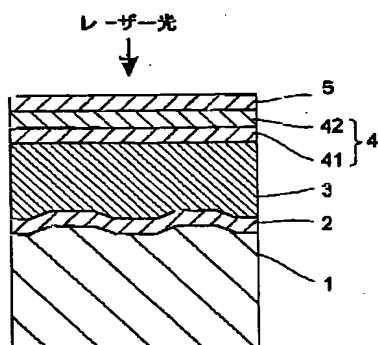
【図2】本発明の光情報媒体の他の構成例を示す部分断面図である。

【図3】媒体の指紋付着前(初期)と指紋拭き取り後のエラーレートの変化を示すグラフである。

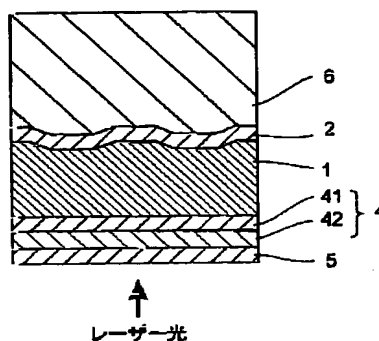
【符号の説明】

- 1 支持基体
- 2 記録層
- 3 光透過層
- 4 下地層
- 41 内部層
- 42 表面層
- 5 シランカップリング剤の膜
- 6 保護層

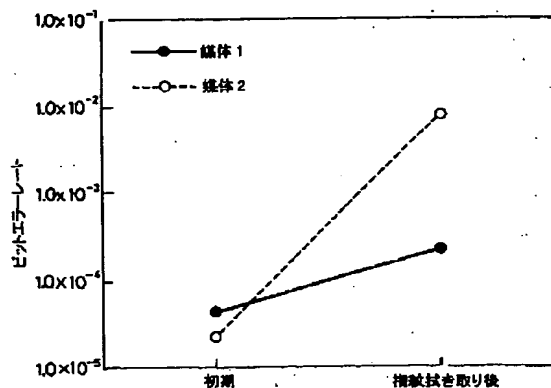
【図1】



【図2】



【図3】



(46) 102-190136 (P2002-190136A)

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
G11B 11/105

識別記号
531

FI
G11B 11/105

(参考)

531F